

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—88786

⑪Int. Cl.²

識別記号

⑫日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和53年(1978)8月4日

G 01 N 21/52

113 C 13

7363—23

G 01 N 31/00

1 0 2

113 C 11

6807—49

発明の数 2

審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ガス中のアンモニア分析法ならびに分析装置

⑮発明者 岡部透

兵庫県加古郡播磨町本荘1326—

10

同

向井三和

加古川市尾上町口里815の2

⑯出願人

製鉄化学工業株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番

地の1

⑰特願 昭52—3167

⑱出願 昭52(1977)1月14日

⑲発明者 大林重二

明石市松ヶ丘3丁目31—2

同

上田侃二

芦屋市三条町9—1

明 細 書

1. 発明の名称

ガス中のアンモニア分析法ならびに分析装置

2. 特許請求の範囲

(1) 窒素酸化物、硫黄酸化物が共存するアンモニア含有ガスを酸素の存在下で、乾式吸収剤と接触させて硫黄酸化物を選択的に除去した後、調配ガスを二分し、二分したガス的一方を300～450℃の温度でアンモニア酸化器に充填されたCu—Cr系触媒と接触させて、アンモニアをNO_x、NOに変換せしめ、次いで窒素酸化物転化触媒と接触させてNO_xをNOに変換せしめた後、これを化学発光式の窒素酸化物検出器に導いて窒素酸化物を検出し、二分した他方のガスは直接化学発光式の窒素酸化物検出器に導いて検出し、両者の窒素酸化物測定値の差から連続的にアンモニアの濃度を求めることを特徴とする窒素酸化物、硫黄酸化物およびアンモニアを含むガス中のアンモニア分析法。

(2) 硫黄酸化物を選択的に除去する乾式吸収剤

がソーダライムである特許請求範囲(1)記載の方法。

(3) ソーダライムをあらかじめ炭酸ガス処理して380～500℃の温度に保持して用いる特許請求の範囲(2)記載の方法。

(4) 窒素酸化物、硫黄酸化物が共存するアンモニア含有ガスから硫黄酸化物を選択的に除去するための硫黄酸化物除去器、除去後のガスを二分するためのストップ電磁弁付三方管および配管、性能チェックのための酸素を含むアンモニア標準ガスを導入するための三方電磁弁、該ガス中のアンモニアを窒素酸化物に転換するためのアンモニア酸化器、アンモニア酸化器からガス^{NO_x}を分析計へ導入するための吸引ポンプおよびアンモニア酸化器出口ガスを開けつ的に窒素酸化物検出器に導く三方電磁弁、窒素酸化物を測定するための化学発光式の窒素酸化物検出器、ならびに二分された他方のガスを開けつ的に化学発光式の窒素酸化物検出器に導くための自動切替装置、およびこれらガスの窒素酸化物の濃度を表示するための計器とによ

つて構成されたガス中のアンモニア分析装置。

(9) 窒素酸化物の検出にホールド機構を用いて1台の分析計で交互に窒素酸化物の濃度を測定する特許請求の範囲(4)記載の装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアンモニアの分析方法ならびに装置に係るものである。

くわしく述べれば燃焼排ガス中の窒素酸化物(以下 NO_x と称す)をアンモニア(以下 NH_3 と称す)接触還元した後の排ガス中の未反応 NH_3 を正確、迅速かつ連続的に分析し表示する方法ならびに装置に関するものである。

従来、コークス炉、ボイラー等の排ガス中に含まれている NO_x を除去する方法としては、 NH_3 による接触還元方法が最も有効な方法であると考えられて種々の触媒が提案されており、その触媒性能は NO_x の除去についてはほぼ完成している。即ち低温から高温に至る処理ガス温度に対応した各種の触媒が提案され、脱硝率に関しては何れも

良好な結果を示している。

しかしながらこの NH_3 還元法における最大の問題点は未反応 NH_3 の触媒反応器からの流出である。

未反応アンモニアの流出により反応器以後において、アンモニウム塩を生成し、反応器以後の設備、例えば熱交換器配管等に付着して、これを閉塞する危険性がある。またそのまま大気へ放出されれば当然二次公害を発生することも考えられる。

したがって、触媒反応器の出口排ガス中の NH_3 の濃度は常にきびしく監視しなければならず、そのためにも迅速、正確かつ連続的に分析できる方法ならびに分析装置の開発が望まれている。

従来 NH_3 分析法としては中和滴定法、ネスラー法等の化学分析法や NH_3 電極法、溶液電導度法等の機器分析法が知られている。しかしこれらの方法の欠点は、いずれの場合も一定量のガスを通気することにより吸収液に吸収させ、その吸収液を分析するために、結果がでるまでに長時間を要することであり、また共存ガスの影響を受けるため

正確な濃度をつかみにくいという欠点もある。即ち燃焼排ガス中には一般に SO_2 、 SO_3 、 CO_2 、 NO_2 、 NO および水蒸気、ばいじん等が共存しているため、 NH_3 の吸収と同時にそれらの共存物質も吸収液に吸収され、分析誤差要因となる場合が多い。

また、 NH_3 の分析法に共通している最大の問題点はサンプリングである。上記したように排ガス中には SO_2 、 SO_3 、 NO_2 等の酸性ガスと水蒸気が共存しているため、サンプリングの途中でアンモニウム塩を生成し、配管、ばいじん等に付着し、このために NH_3 が消費されるので、分析値の正確性に不安が伴う。従って適当なサンプリング方法および装置が NH_3 分析の決め手ともなる。

NH_3 を NO に変換して NO 分析計により測定する方法は、例えば特開昭 51-16273 号公報、特開昭 51-128591 号公報に開示されているが、これらの方法では NH_3 を NO に変換させるための As_2O_3 -Pt、 As_2O_3 -Pd 触媒の最適温度として 600°C ～

700°C という高温を必要とするため、同時に NH_3 の完全酸化反応による N_2 と H_2O の生成が起りやすく、従って NH_3 の測定値が実際よりも低下する結果になる。

また測定ガス中に SO_2 が共存している場合には触媒により SO_2 に酸化されるために担体であるアルミナの硫酸塩化が起り $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$ が生成し、そのため NH_3 の触媒反応を促進したり、生成した SO_3 により機器の材質を腐食する結果となる。

一方反応器が $600 \sim 700^\circ\text{C}$ という高温のためにサンプリング管を加熱し、その温度に近い温度に保つ必要がある。そのためにサンプリングライン中での NH_3 の触媒反応も起り、これも測定値の低下をまねく。従ってサンプリング管は NH_3 の酸化を防止するための材質、例えば Ti 管、石英管を用いる必要があり高価となる。以上述べたようにこれら従来方法においては触媒の寿命、材質の選択、測定ガスの後処理等種々の問題点を含んでいる。

本発明者らは、これらの問題点、欠点を排除すべく測定ガス中の SO_2 と NH_3 が反応して NH_4HSO_4 を生成しない最低の温度で NH_3 を NO に変換するための触媒を探索するため種々の金属酸化物を触媒に用いて研究を重ねた結果、 Cu-Cr 系の触媒は測定ガス中に SO_2 と NH_3 および NO_x/O_2 が存在する場合はガス中の NH_3 と NO_x を N_2 と H_2O に変化する、いわゆる脱硝触媒としての効果があるが、 SO_2 が存在しない場合には選択的に NH_3 が NO および NO_2 に変換することを発見し本発明に到った。

脱硝触媒がそのガス成分によつて NH_3 酸化触媒になることは意外のことと云うべく、これまでこのような触媒についての発表はない。本発明者等はこの発見に基づいて前記従来技術の欠点を改善した新しい NH_3 分析法を確立した。

本発明による触媒の効果を図1によりさらに詳細に説明すると、ガス中に SO_2 が共存している場合は、 NH_3 と NO により N_2 と H_2O が生成する

反応 ($4\text{NH}_3 + 6\text{NO} \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) が優先して起る

ため、触媒層出口部ガス中の NO_x は入口 NO_x 400 ppm より 200 ppm まで低下したが、 SO_2 が共存しない場合は約 270℃ までは上記脱硝反応が優先的に起っているが、270℃ 以上では NH_3 が NO_x に変換する反応が優先始め約 400℃ ではガス中の NO_x とは無関係に NH_3 が NO と NO_2 に変換しているこ

が分かる。また生成した NO と NO_2 の比率は約 3 : 1 である。即ち 400 ppm の NH_3 は 120 ppm

が NO_2 に、280 ppm が NO に変化したことになる。

本発明の Cu-Cr 系の触媒は、従来 [] 中に記載されているもの、例として「日産カーボラ」(特) 51944 に記載の Cu-Cr 系触媒を用

いればよい。

アンモニア酸化器で生成した NO_x は現在知られている NO_2 酸化触媒により NO に変換させて NO_x 分析計により測定することができる。

この Cu-Cr 系触媒を用いて NH_3 を NO に変換させるためには、試料ガス中に共存する SO_2 、 SO_3

のごとき硫酸酸化物(以下 SO_x と称する)を予め除去する必要がある。試料ガス中から NO_x を除去することは試料ガスの取扱上種々の利点がある。即ち材質の腐食や配管弁への硫酸塩の析出が防止でき分析の精度が著しく向上する。試料ガス中の SO_2 、 SO_3 を除去する方法として、 NaOH 、 KOH の如きアルカリ水溶液で洗浄除去する方法や、乾式で NaOH 、 CaO 等の固型アルカリ剤で除去する方法が知られているが、湿式法で除去する場合には SO_2 、 SO_3 の他 CO_2 、 NO_2 が吸収されるので、排ガス中の NO_x の成分が変化したり、試料ガスが燃焼排ガスの場合には通常 CO_2 が約 10% も含まれているため、吸収液の取替えをひんぱんに行なう必要がある。また常温で洗浄するのでサンプリング管内に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等のアンモニウム塩が生成し、前記したごとく測定値の低下を生ずる。

また固型 NaOH 等を用いて、 NH_4HSO_4 が析出しない温度である 400℃ 以上の温度で SO_x を除去する場合は排ガス中の共存する CO_2 の吸収反応の

反応熱でアルカリが溶融状態になり吸収効率が低下したり、同時に CO_2 を吸収するので、前記 SO_x 吸収剤をひんぱんに取替えなければならなくなる不便が生ずる。

本発明者らは排ガス中に存在する SO_x のみを選択的に吸収除去することのできる吸収剤を探索した結果、市販のソーダライムを CO_2 含有ガスで CO_2 の吸収能力がなくなるまで常温で処理することにより吸収剤としての形状を保ったまま 380～500℃ で SO_x のみを選択的に吸収することを見いだした。

このような処理を行なつたソーダライムは SO_x 以外の他の酸性ガスを吸収しなくなり、これを充填した SO_x 除去器を 380～500℃ 程度等のサンプリングノズルに取付けることにより試料ガス中の他の酸性ガスである CO_2 、 NO 、 NO_2 の濃度を変化させずことなしに NH_3 酸化器まで導くことができた。

SO_x 除去器をでた試料ガス中には SO_x が含まれ

ないので、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等の硫酸塩が生成することはない。排ガス中の水蒸気がドレインとならない温度以上に保つだけで NH_3 酸化器にガスを導入すればよい。

試料ガス中の NH_3 濃度を連続的に分析して表示記録するために、 SO_x 除去器をでたガスを二分し、一方のガスを NH_3 を NO_x に変換させるCu-Cr系の触媒をガス入口側に充填し、その後 NO_x を NO に変換させる炭素系の触媒を充填した NH_3 酸化器に連続して導き、試料ガス中 NH_3 を NO に変換させて触媒層を安定化させながら間欠的に化学発光式 NO_x 分析計に導き NH_3 と NO_x の合計量をデジタル表示するとともに記録する。

一方二分された他方のガスは間欠的に化学発光式の NO_x 分析計に導き排ガス中の NO_x 濃度をデジタル表示するとともに記録する。

即ち三分されたガスを自動切替装置により間欠的に化学発光式の NO_x 分析計に導き、一方のガス中の分析値が表示記録されている間は他方のガス

たものである。

NH_3 酸化器6は内径10mmのバイレックス製のガラスチューブを用い、前段に NH_3 の NO_x 転化触媒Aとして日産ガードラー(株)製のCu-Cr系触媒G-13 4.5mlを用い、後段に NO_x の NO 転化触媒Bとして電気化学(株)製の炭素系触媒2.0mlを充填した。

温度は温度調節器7により430℃に保持し、空間速度は12000 hr^{-1} でガスを通した。

水分凝縮器8は2℃に保ち、 SO_x 除去器1から NH_3 酸化器6までの配管5はSUS管を用い、200℃に加熱保温した。

ポンプ9によつて吸引され NO_x 分析計に導かれるように流量計10を流れる流量は1300 ml/min にする。また流量計11は常時1300 ml/min のガスを NH_3 酸化器に流すためのものである。13,14はそれぞれの流量調節弁である。12の化学発光式 NO_x 分析計は電気化学(株)製GLE-31型を用い、 NO スパンガスとしては炭素化学(株)製の NO 100

中の分析値はホールド機構によりホールド表示記録されるため連続的にその両者の差を読みとることにより試料ガス中の NH_3 濃度を測定記録することができる。

以下実施例によつて短時間に NH_3 の濃度を検出表示記録できること、 SO_2 、 CO_2 、水蒸気、 NO_x が共存する場合においても、これらのガスの妨害を受けず NH_3 の濃度が検出できること、検出された NH_3 の濃度がこれまでの既知の方法で測定された値とよく一致することを示す。

実施例1

試料ガス1として NH_3 104 $\text{ppm} \pm 2\text{ppm}$ (ネスラー法による)、酸素5.1% 酸素希釈のガスを用い、これを1.3 l/min の流速で第2図に示すフローシートに従つて通した。

2は SO_x 除去器である。これは内径25mmのステンレス管に、和光純薬(株)製の約30メッシュのソーダライムを CO_2 ガスで常温において吸収飽和させたもの、100mlを充填し430℃に加熱し

ppm 、 CO_2 10%、 N_2 バランスの標準ガスのボンベ充塲品を用いて NO_x 分析計の調整を行なつた。

NH_3 の濃度を比較する方法としては試料ガスを一定体積の水に吸収させ、この水溶液中のアンモニウムイオンをネスラー試薬を使つた比色法を採用した。(本実施例の最初に記載した試料ガスの分析値はこれによる)試料ガスを電磁弁自動切替装置16により電磁弁3,4,15をアンモニア酸化触媒経路に切替えてから1分以内に記録計17に表示された NH_3 濃度の指示値は一定値を示し、10秒以内にその90%値に達した。こうして得られた NH_3 濃度は103 $\pm 1\text{ppm}$ であつた。

なお試料ガスを測定する前には導管18より三方電磁弁4を経由して濃度が既知の NH_3 標準ガスを導入して NH_3 酸化器の調整を行なつた。

実施例2

実施例1と同様にして試料ガスとして NH_3 、 O_2 、水蒸気の他に CO_2 、 NO_x 、 SO_x を共存ガスとして含む場合の検出結果を第3図に示した。

第 1 表

NH ₃ 濃度 (ネスラー法) ppm	共存ガス組成							NH ₃ 濃度 ppm
	O ₂ %	水蒸気 %	CO ₂ %	SO ₂ %	NO ppm	NO ₂ ppm	N ₂	
101 ± 4	4.0	10.0	12.0	0.03	50	0	残量	99
101 ± 4	4.0	10.0	12.0	0.03	50	10	残量	95
101 ± 4	4.0	10.0	12.0	0.03	0	0	残量	100

ただし、%は容量%を示す。

4. 図面の簡単な説明

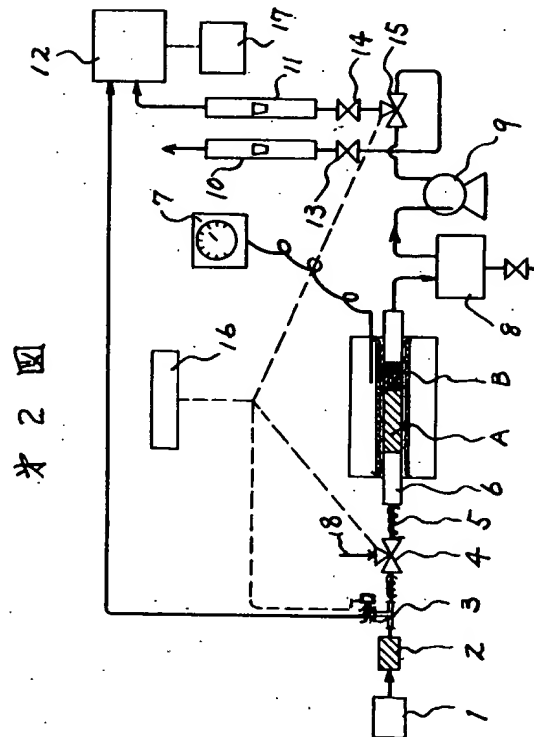
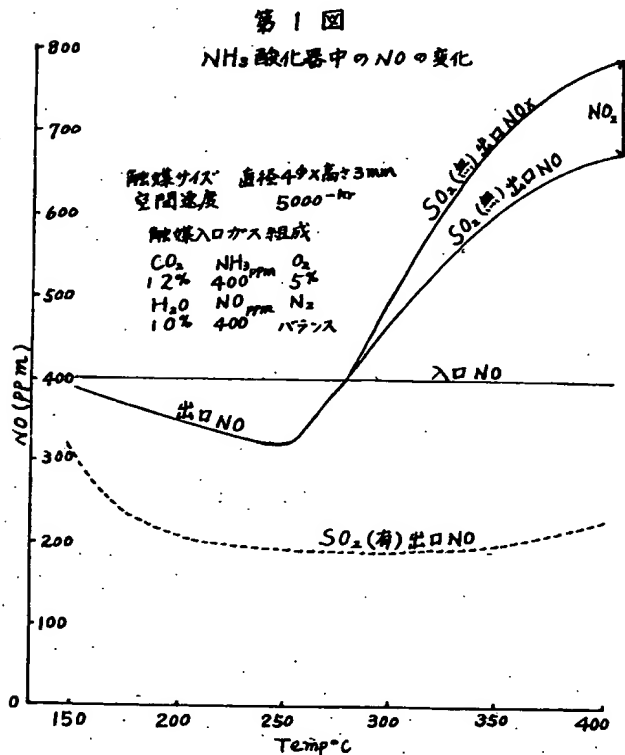
第 1 図は本発明に使用する触媒の NH₃ 酸化器中の NO の変化を示すグラフであり、第 2 図は本発明の分析装置の系統を示すフローシートである。

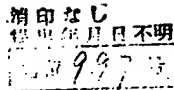
出願人 三菱化学工業株式会社

代表者 梶 島 知 郎

SO_x、NO_x が共存する場合には SO_x 除去器を出たガスをストップ電磁弁付三方管 3 により二分し、一方のガスは連続にポンプ 9 により NH₃ 酸化器 6 に吸引導入する。流量計 11 は 1300ml/min である。NH₃ 酸化器出口ガスは間欠的に NO_x 分析計 12 に導き試料ガス中の NH₃ と NO_x を NO として検出し、その濃度をホールド記録計 17 に記録する。二分した他方のガスは間欠的に直接化学発光式 NO_x 分析計 12 に導き NO_x を NO として検出し、その濃度を記録計 17 に記録する。

例えば二分されたガスは 2 分間ずつ交互に NO_x 分析計 12 に導き、NO として検出し、その濃度を 1 分間は安定値ができるまでホールド状態を保ち、1 分間は実測値をそのまま記録計 17 に記録する。即ち 4 分間に 1 分間実測値を記録し、3 分間はその値をホールド記録するものである。この NH₃ 酸化器をでたガスと直接ガスとの NO 表示の差が試料ガス中の NH₃ 濃度として表わされる。





手続補正書 (自発)

特開 昭53-88786 (6)

昭和52年 3月28日

特許庁長官 片山 石郎 殿

1. 事件の表示 昭和52年特許願第3167号
2. 発明の名称 ガス中のアンモニア分析法ならびに
分析装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 〒673-01 兵庫県加古郡播磨町宮西 346番地の1

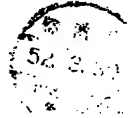
名称 養鉄化学工業株式会社 (電話 0794-37-2101)

代表者 代表取締役 知 郎

4. 補正の対象 明 細 書

5. 補正の内容

- (1) 本願明細書第9頁第2行, 「NOx」を「SOx」
と補正する。



以 上

PAT-NO: JP353088786A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 53088786 A

TITLE: ANALYTICAL METHOD AND APPARATUS FOR AMMONIA IN GASES

PUBN-DATE: August 4, 1978
INVENTOR-INFORMATION: OOHAYASHI SHIGEJI; UEDA KANJI; OKABE TOORU; MUKAI
KOUSUKE

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Quantitative analysis of ammonia in gas mixt. - contg. oxide(s) of nitrogen and sulphur, by converting ammonia to nitrogen oxide(s) and feeding to detector

PATENT-ASSIGNEE: SEITETSU CHEM IND CO LTD[SEIT]
PRIORITY-DATA: 1977JP-0003167 (January 14, 1977)
INT-CL (IPC): G01N021/52, G01N031/00
ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53088786A
BASIC-ABSTRACT:

The method comprises (i) contacting the gas mixt. with a dry type absorbing agent (soda lime treated completely with CO₂-contg. gas) in the presence of O₂ to remove selectively SO_x, (ii) dividing the treated gas into two parts, (iii) contacting a part of the gas with Cu-Cr system catalyst filled in an ammonia oxidising vessel at 300-450 degrees C to convert ammonia into NO₂ and NO, contacting the gas with an NO_x converting catalyst (carbon system catalyst) to convert NO₂ into NO, (iv) introducing it into a nitrogen oxide detector and detecting NO, (v) introducing another part of the gas directly into a nitrogen oxide detector to detect nitrogen oxides, and (vi) determining continuously the concn. of ammonia from the difference in the two determined nitrogen oxides values. Ammonia can be precisely and rapidly determined by a method unaffected by SO₂, CO₂, steam, and NO_x in the gas.